

⑤1

Int. Cl.:

C 10 m, 3/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



⑤2

Deutsche Kl.:

23 c, 1/01

⑩

⑪

②1

②2

④3

Offenlegungsschrift 2 411 580

Aktenzeichen: P 24 11 580.8-43

Anmeldetag: 11. März 1974

Offenlegungstag: 26. September 1974

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 12. März 1973

③3

Land: Italien

③1

Aktenzeichen: 21459 A—73

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung synthetischer Schmieröle

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Anm: SNAMPROGETTI S.p.A.,
Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wuesthoff, F., Dr.-Ing.; Pechmann, E. Frhr. von, Dr.;
Behrens, D., Dr.-Ing.; Goetz, R., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Girotti, Pierleone; Tesei, Renato; Floris, Telemaco;
San Donato Milanese (Italien)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

gemäß dem Pat.-Bl. v. 8.4.76

DT 2411 580

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. E. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 80
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (0511) 66 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTECPATENT MÜNCHEN

1A-44 606

2411580

B e s c h r e i b u n g
zu der Patentanmeldung

SNAM PROGETTI S.p.A.
Corso Venezia 16, Mailand, Italien

betreffend:

Verfahren zur Herstellung synthetischer Schmieröle

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schmierölen, insbesondere von Ölen mit sehr hoher Viskositätszahl, die sehr niedrige Fließpunkte (pour points), eine geringe Viskosität bei -18°C (0°F), beträchtliche Beständigkeit gegenüber Depolymerisation, hohe Wärmebeständigkeit, sehr wenig Kohlenstoffrückstand und hohe Flammpunkte besitzen.

*=Viskositäts-Index

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Stufen oder Phasen.

Die erste Stufe oder Phase wird in einer gleichzeitig eingereichten eigenen Anmeldung beschrieben und betrifft die Herstellung von Polymeren mit beträchtlich hohem Molekulargewicht und weitem Viskositätsbereich von 250 bis zu 15 000 cSt bei 99°C (210°F). Diese Polymeren werden mit hohen Ausbeuten erhalten durch Polymerisieren von beim Cracken von Wachsen erhaltenen α -Olefinmischungen oder von einzelnen α -Olefinen der allgemeinen Formel

$R-CH=CH_2$, in der R eine Alkylgruppe mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen ist, in Gegenwart eines Katalysators bestehend aus Titan-tetrachlorid und Polyiminoalan ($TiCl_4/PIA$); die Polymerisation wird in inerter Atmosphäre oder einer zumindest teilweise mit Wasserstoff substituierten Atmosphäre und auf jeden Fall bei einem Wasserstoff-Überdruck nicht über 1 kg/cm^2 durchgeführt; das erhaltene Polymerisationsprodukt wird destilliert bis zu einer Kopftemperatur von 175°C .

Die zweite Phase des Verfahrens, Gegenstand der vorliegenden Erfindung, in der die synthetischen Schmieröle erhalten werden, besteht darin, daß die in der ersten Phase erhaltenen Polymeren mit sehr hoher Viskosität und mit Siedepunkt über 175°C bei Atmosphärendruck katalytisch gecrackt werden, um das Molekulargewicht der Polymeren zu verringern und Öle zu erhalten, die aufgrund ihrer Viskosität in den Bereich der Schmiermittel bzw. Schmieröle gehören.

Durch das katalytische Cracken der Polymeren mit sehr hoher* werden Schmieröle mit hochwertigen Eigenschaften erhalten, bei denen insbesondere die Hitzebeständigkeit erheblich verbessert ist.

Durch entsprechende Auswahl oder Abänderung des Katalysators und der Arbeitsbedingungen, nämlich der Temperatur und des Durchsatzes können Öle erhalten werden, die alle gewünschten Viskositäten von 4 cSt bis zu 20 - 30 - 50 cSt bei 99°C (210°F) aufweisen.

Beim katalytischen Cracken der Polymeren mit hohem Molekulargewicht wird vorzugsweise ein Katalysator verwendet, dessen Trägermaterial eine schwache Lewis-Säure (vom Tonerde-Typ) ist, damit die Bildung von niedrig siedenden Produkten möglichst begrenzt wird.

*kinematischer Viskosität

Wird bei der erfindungsgemäßen Behandlung ein definierter bzw. bestimmter Katalysator verwendet, so sind die variablen Faktoren oder Parameter die Temperatur und die Durchsatzgeschwindigkeit. Brauchbare Temperaturen liegen im Bereich von 250 bis 300°C. Die Durchsatzgeschwindigkeit LHSV, angegeben in v/v/h, nämlich Flüssigkeitsvolumen je Volumen Katalysator je Stunde liegt im Bereich von 0,1 bis 5, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 2.

Beim erfindungsgemäßen katalytischen Cracken wird das in der ersten Stufe oder Phase erhaltene hochviskose Polymer bei Atmosphärendruck durch ein elektrisch beheiztes Reaktorrohr geführt, das den Katalysator enthält. Das dabei erhaltene Produkt wird unter vermindertem Druck fraktioniert bis zu einer Kopftemperatur von 400°C, bezogen auf Atmosphärendruck. Der Rückstand, dessen Siedepunkt über 400°C liegt, stellt das synthetische Schmieröl dar; seine Ausbeute wird in Gew.-% berechnet, bezogen auf das eingespeiste Polymer mit Siedepunkt höher als 175°C.

Je nach der Viskosität des eingespeisten Polymeren liegt die Ausbeute an Öl bei 61 - 57 %, wenn Öle mit einer Viskosität bei 99°C von etwa 18 cSt angestrebt werden und bei 72 - 67 %, wenn Öle mit einer Viskosität von etwa 30 cSt angestrebt werden (bei 99°C oder 210°F).

Das erfindungsgemäß erhaltene Öl mit Siedepunkt über 400°C wird dann noch hydriert, um die vorhandenen ungesättigten Anteile zu entfernen. Die Hydrierung wird entsprechend allgemein bekannter Verfahren durchgeführt. Im speziellen Falle wurde in Gegenwart eines Katalysators, der 0,3 % Palladium auf Tonerde enthielt, bei einer Temperatur von 200°C, einem Anfangs-Wasserstoffdruck von 100 kg/cm² während insgesamt 5 h hydriert.

Das hydrierte Öl mit Siedepunkt über 400°C ist das hochwertige angestrebte synthetische Schmieröl.

Ein für die Erfindung charakteristisches hydriertes Öl mit einer Viskosität von etwa 19 cSt bei 99°C besitzt eine Viskositätszahl von 130, wenn sie nach ASTM D 2270/A berechnet wird bzw. von 154, wenn sie nach ASTM D 2270/B berechnet wird, einen Fließpunkt von -50°C, beträchtliche Depolymerisationsbeständigkeit, hohe Wärme- oder Hitzebeständigkeit, sehr wenig Kohlenstoff-Rückstand und einen Flammpunkt von 245°C.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung der Erfindung und stellen keinerlei Einschränkung dar.

In den Beispielen wurde die kinetische^{ma} Viskosität jeweils bestimmt entsprechend ASTM D 445. Für die Viskositätszahl werden jeweils zwei Werte angegeben; der eine wurde gemäß ASTM D 2270/A und der andere gemäß ASTM D 2270/B, der korrekteren Methode für Viskositätsindizes über 100 berechnet. Der Fließpunkt wurde gemäß der D 97-Methode bestimmt und die Jodzahl entsprechend der IP 84-Methode.

Beispiel 1

Ein Polymer mit Siedepunkt über 175°C, erhalten durch Polymerisieren der beim Cracken von Wachsen erhaltenen C₈ - C₁₀ α-Olefine, mit einer Viskosität bei 99°C von 660 cSt wurde in einer Reihe von Versuchen katalytisch gecrackt, um seine Viskosität zu verringern und Schmieröle zu erhalten. Die Behandlung wurde durchgeführt, indem das Polymer bei Atmosphärendruck mit gesteuerter Geschwindigkeit durch ein elektrisch beheiztes Reaktionsrohr aus Stahl mit Durchmesser 40 mm geführt wurde, das ein Katalysatorbett enthielt, welches aus 200 cm³ aktivierter Tonerde mit einem Gehalt von 99 % Al₂O₃ (3,2 mm Plättchen) enthielt.

Die in den verschiedenen Versuchen erhaltenen Produkte wurden im Vakuum destilliert bis zu einer Kopftemperatur von 400°C,

- 5 -

bezogen auf Atmosphärendruck. Der Rückstand mit Siedepunkt über 400°C stellte das synthetische Schmieröl dar.

Tabelle 1:

-6-

409839/0716

Tabelle 1

Öl mit KP > 400°C

Versuch	Durchsatz v/v/h (l/l/h)	Temperatur °C	Ausbeute Gew.-%	cSt 99°C (210°F)	cSt 380C (1000F)	Viskositäts- Index	Fließ- punkt	Jod- zahl
1	1	250	78	37,4	324	129-173		
2	1	270	60	16,9	125	132-157	-49	42
3	1	290	51	8,04	47,9	136-151		6 -

1A-44 606 2411580

Die Beispiele zeigen, daß mittels katalytischem Cracken eines Polymeren mit einer Viskosität von 660 cSt bei 99°C Schmieröle erhalten werden können bei relativ niederen Temperaturen.

Aus dem entsprechenden Diagramm wurde abgeleitet, daß ein Öl mit einer Viskosität von etwa 18 cSt bei 99°C in einer Ausbeute von etwa 61 Gew.-% erhalten werden kann, wenn bei einer Temperatur von etwa 268°C und mit einer Durchsatzgeschwindigkeit von 1 gearbeitet wird.

Beispiel 2

Die katalytische Behandlung wurde durchgeführt mit einem Polymeren mit Siedepunkt über 175°C, das durch Polymerisieren der beim Cracken von Wachsen erhaltenen C₈ - C₁₀ Olefine erhalten worden war und eine Viskosität bei 99°C von 1160 cSt besaß. Gearbeitet wurde mit dem gleichen Katalysator wie in Beispiel 1 und mit der gleichen Menge von 200 cm³ aktivierter Tonerde enthaltend 99 % Al₂O₃ (3,2 mm Plättchen). Verwendet wurde weiterhin die Vorrichtung wie in Beispiel 1. Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

T a b e l l e 2

Öl mit $K_p > 400^\circ\text{C}$

Versuch	Drucksatz $\frac{v}{v/h}$ ($\frac{l}{l/h}$)	Temperatur $^\circ\text{C}$	Ausbeute Gew.-%	cSt 99°C (210°F)	cSt 38°C (100°F)	Viskositäts- Index	Fließ- punkt	Jod- zahl
1	1	250	81	50,1	443	129-184		
2	1	270	57	18,2	139	131-156	-50	40
3	1	290	48	8,5	52,4	134-149		

2411580
1A-44 606

Die Ergebnisse zeigen, daß beim Arbeiten mit einem Polymeren mit Viskosität 1160 cSt bei 99°C Schmieröle erhalten werden können, indem bei relativ niederen Temperaturen gecrackt wird.

Aus dem entsprechenden Diagramm ergibt sich, daß ein Öl mit einer Viskosität von etwa 18 cSt bei 99°C in einer Ausbeute von etwa 57 Gew.-% erhalten wird, wenn mit einer Durchsatzgeschwindigkeit 1 und einer Temperatur von etwa 270°C gearbeitet wird.

Beispiel 3

Das in Beispiel 2 erhaltene synthetische Öl mit Siedepunkt über 400°C (siehe Tabelle 2) wurde hydriert, bis die olefinischen Doppelbindungen vollständig abgesättigt waren. Die Hydrierung wurde durchgeführt in einem Autoklaven in Gegenwart eines Katalysators enthaltend 0,3 % Palladium auf Tonerde, bei einer Temperatur von 200°C unter einem Wasserstoffdruck von 100 kg/cm², Gesamtdauer 5 h.

Die Eigenschaften des Öl vor und nach dem Hydrieren sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3:

T a b e l l e 3Eigenschaften des Öls aus Versuch 2, Beispiel 2 vor und nach dem Hydrieren

	Methode	nicht hydriertes Öl	hydriertes Öl
Spezifisches Gew.	ASTM D 1481	0,840	0,839
Kinetische Viskosität bei 99°C/cSt	ASTM D 445	18,2	19,2
Kinetische Viskosität bei 38°C/cSt	ASTM D 445	139	152
Viskositäts-Index (ASTM D 2270/A	131	130
	ASTM D 2270/B	156	154
Absolute Viskosität bei -18°C, cP	ASTM D 2602	5700	5900
Fließpunkt °C	ASTM D 97	-52	-50
Ramsbottom, C-			
Rückstand Gew.-%	ASTM D 524	-	0,008
Flammpunkt °C	ASTM D 92	-	245
Molekulargewicht	osmom.	-	650
Jod-Zahl g/100 g	IP 84	40	2

Die Ergebnisse zeigen, daß durch die Hydrierung die Eigenschaften des Öls nicht merklich verändert werden und sehr gut bleiben.

Die Viskositätswerte bei 99°C (210°F) und bei -18°C (0°F) sowie die Werte für den Fließpunkt zeigen, daß das Öl sowohl

in der Hitze als auch in der Kälte ein sehr gutes Verhalten zeigt. Bemerkenswert sind weiterhin der sehr niedrige Wert für Kohlenstoffrückstand und der hohe Flammpunkt.

Beispiel 4

Das hydrierte Öl gemäß Beispiel 3 wurde dem Scherfestigkeitstest mit dem Schall-Oszillator Raytheon unterworfen, Versuchsdauer 15 min, Versuchstemperatur 38°C (100°F ; ASTM D 2603-70). Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

T a b e l l e 4

Hydriertes Öl aus Beispiel 3

	<u>vor dem Versuch</u>	<u>nach dem Versuch</u>
Kinetische Viskosität bei $99^{\circ}\text{C}/\text{cSt}$ (210°F)	19,2	19,1
Kinetische Viskosität bei $38^{\circ}\text{C}/\text{cSt}$ (100°F)	152	151

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäß erhaltene hydrierte Öl beständig ist gegenüber dem Schall-Depolymerisationstest.

Beispiel 5

Das hydrierte Öl gemäß Beispiel 3 wurde auf Hitzebeständigkeit hin geprüft entsprechend der Methode Federal Std. n^o 2508 "Thermal Stability of Lubricating and Hydraulic Fluids"; hierbei werden 20 cm^3 entgastes Öl in einem zugeschmolzenen

Glasrohr 24 h bei 260°C gehalten und beobachtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengefaßt.

T a b e l l e 5

Hydriertes Öl aus Beispiel 3

	<u>vor dem Versuch</u>	<u>nach dem Versuch</u>
^{ma} Kinetische Viskosität bei 99°C/cSt (210°F)	19,2	19,1
^{ma} Kinetische Viskosität bei 38°C/cSt (100°F)	152	149

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäß hergestellte Öl thermisch beständig ist.

Patentansprüche:

72XV

DR. ING. F. WUESTHOFF
DR. E. PECHMANN
DR. ING. D. BEHRENS
DIPL. ING. R. GOETZ
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 90
SCHWEIGERSTRASSE 2
TELEFON (0511) 66 20 51
TELEX 5 24 070
TELEGRAMME:
PROTEKTPATENT MÜNCHEN

13

1A-44 606

2411580

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von synthetischen Schmierölen mit hoher Viskositätszahl, sehr niedrigem Fließpunkt, geringer Viskosität bei -18°C , hoher Hitzebeständigkeit, hoher Beständigkeit gegenüber Depolymerisation, hohem Flammpunkt und sehr geringem Kohlenstoff-Rückstand, dadurch gekennzeichnet, daß man hochviskose Polymere mit Siedepunkt über 175°C , die durch Polymerisieren von n - α -Olefinen der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$, in der R für eine Alkylgruppe mit 2 bis 16 Kohlenstoffatomen steht, in Gegenwart eines Titan-tetrachlorid/Polyiminoalan-Katalysatorsystems in einer inerten Atmosphäre oder einer zumindest teilweise mit Wasserstoff substituierten Atmosphäre bei einem Druck bis zu Überdruck 1 kg/cm^2 erhalten worden sind, bei Atmosphärendruck und einer Temperatur im Bereich von 250 bis 300°C katalytisch crackt und dabei eine Durchsatzgeschwindigkeit von $0,1$ bis 5 , vorzugsweise von $0,5$ bis 2 einhält, worauf man das erhaltene Produkt im Vakuum destilliert bis zu einer Kopftemperatur bezogen auf Atmosphärendruck von 400°C und schließlich den Rückstand mit Siedepunkt über 400°C katalytisch hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysators crackt, der Oxide oder Sulfide der Metalle der Gruppen VI bis VIII des Periodensystems in Kombination mit einem Träger enthält, der eine schwache Lewis-Säure ist.

72XV

409839/0716